

PCT/JP 00/00220

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

12.09.00

JP00/6220

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年11月29日

出 願 番 号

Application Number:

10/088265

平成11年特許願第337837号

出 願 人

Applicant (s):

関西ペイント株式会社

REC'D 27 OCT 2000

WIPO

PCT

4

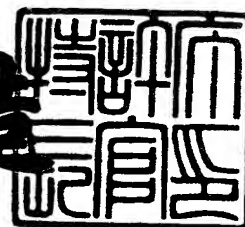
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083272

【書類名】 特許願

【整理番号】 9911114

【提出日】 平成11年11月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 井坂 尚志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 本間 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 松野 吉純

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 会田 陽彦

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100074217

【弁理士】

【氏名又は名称】 江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】 100080241

【弁理士】

【氏名又は名称】 安田 修

【選任した代理人】

【識別番号】 100103311

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田嶋 平吾

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

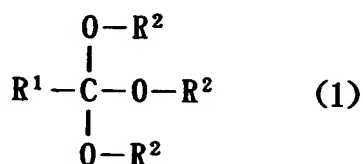
【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [A] 下記硬化剤 [B] と反応性を有する基体ポリマー、  
[B] 水酸基と反応性を有する基を有し且つ基体ポリマー [A] と反応性を有する硬化剤、及び

[C] (a) 下記式 (1)

【化 1】



式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、3 個の  $\text{R}^2$  は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す、  
で示されるオルトエステル、

(b)  $\alpha$ -グリコール及び  $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも 1 種のグリコール 化合物、及び

(c) 1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を有する上記 (b) 以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなるポリオルトエステル

を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】 基体ポリマー [A] が、20～300 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び 1,000～30,000 の範囲内数平均分子量を有する水酸基含有ポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性組成物。

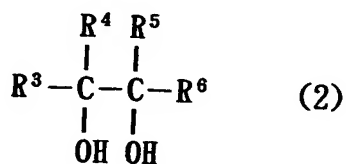
【請求項 3】 基体ポリマー [A] が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種のポリマーである請求項 1 又は 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 硬化剤 [B] が、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び 2 個以上のカルボン

酸無水基を有する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】 オルトエステル (a) が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

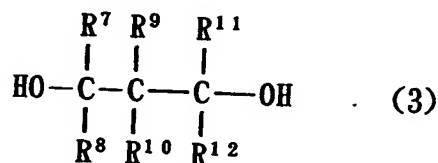
【請求項 6】 グリコール化合物 (b) が、下記式 (2)  
【化 2】



式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数 1 ～ 24 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 24 のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ で表される基の炭素原子数の合計は 0 ～ 24 の範囲内にあり、また $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、

で示される  $\alpha$ -グリコール及び下記式 (3)

【化 3】



式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数 1 ～ 24 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 24 のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ で表される基の炭素原子数の合計は 0 ～ 24 の範囲内にあり、また $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^9$ 、又は

R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>11</sup>は、これらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい。

で示されるβ-グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】 グリコール化合物（b）が、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，2-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1，3-プロパジオール、2-メチル-2，4-ペンタジオール、3-メチル-1，3-ブタジオール、2-エチル-1，3-ヘキサジオール、2，2-ジエチル-1，3-プロパジオール、2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパジオールから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】 水酸基含有化合物（c）が、90～5，000の範囲内の分子量及び100～1，850の範囲内水酸基価を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項9】 水酸基含有化合物（c）中の水酸基が、オルトエステル（a）とグリコール化合物（b）とで構成される5員環又は6員環のオルトエステルによってブロックされてなることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項10】 基体ポリマー〔A〕、硬化剤〔B〕及びポリオルトエステル〔C〕の配合割合が、〔A〕、〔B〕及び〔C〕成分の固形分合計100重量部に基いて、〔A〕成分が20～89重量部、〔B〕成分が5～70重量部、及び〔C〕成分が1～40重量部の範囲内にある請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項11】 酸触媒をさらに含有することを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基体ポリマーと硬化剤とポリオルトエステルとを含有する新規な硬化性組成物に関し、さらに詳細には、低粘度化、高固形分化が可能な硬化性組成物に関する。

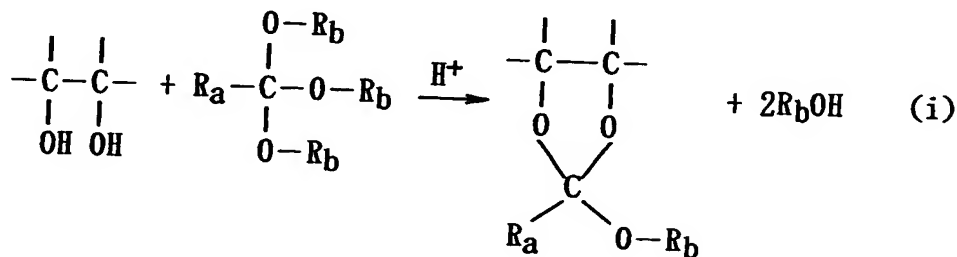
【0002】

【従来の技術及びその課題】

従来、オルトエステルは、脱水剤、各種化合物の合成原料などとして使用されている。また、オルトエステルは水酸基の保護基としても知られており、酸触媒の存在下かつ室温などの温和な条件下で、例えば下記式(i)で示すように反応して水酸基を保護する。

【0003】

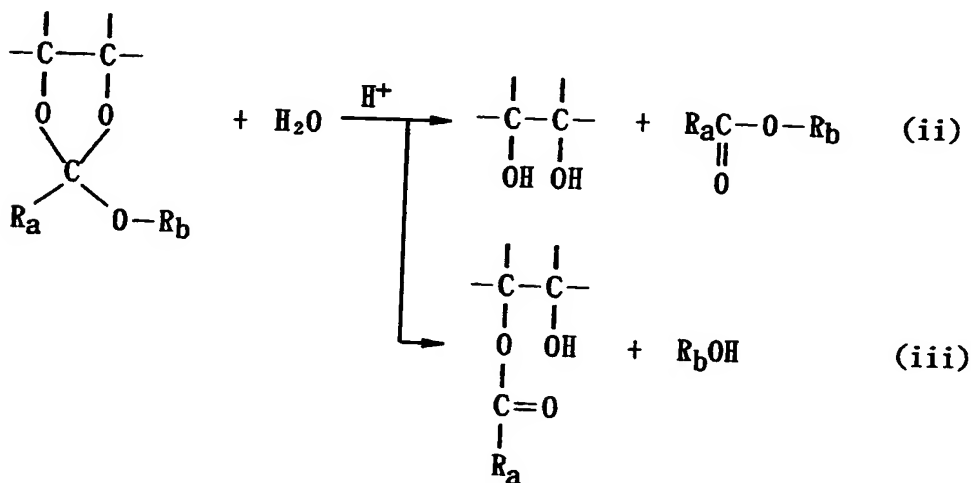
【化4】



保護された水酸基は塩基性条件下では安定であるが、酸性条件下では下記式(ii)又は(iii)に示すように加水分解により保護基が容易に脱離する。

【0004】

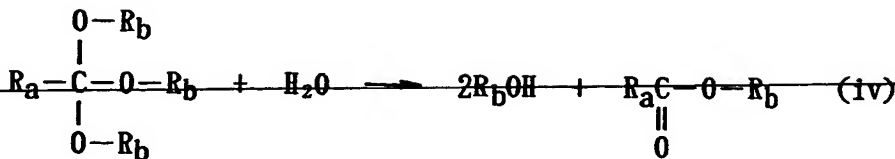
【化5】



また、オルトエステルは、一般に、下記式 (iv) に示すように容易に加水分解し、2分子のアルコールと1分子のエステルを生成する。

【0005】

【化6】



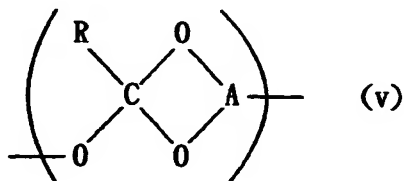
上記オルトエステルのこのような特性を工業的に利用したポリオルトエステルに関する技術がいくつか提案されている。例えば、特公昭63-20325号公報にはフォトレジスト用としてのポリオルトエステル、特表平5-502465号公報にはドラッグデリバリー用としてのポリオルトエステルが記載されている。

【0006】

これら公報記載のポリオルトエステルは、トリオールとオルトエステルとを縮合させてなる、特定の繰り返し単位、例えば、下記式 (v) で示される繰り返し単位を有する化合物であるが、しかし、この化合物の製造に際しては、水酸基含有化合物として特定のトリオールしか使用することができず、トリオールとオルトエステルとの配合比によって分子量を変える程度の自由度しかなく、分子設計の自由度が低いという問題がある。

【0007】

【化7】



また、特開昭57-42724号公報には、スピロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは体積収縮が少ない架橋性高分子であることが示されているが、原料としてカプロラク톤を用いることが必須である



ため、分子設計の自由度が低い。さらに、特開昭 6 0 - 2 3 3 1 1 4 号公報には、ビスクロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは弾性率と靱性とのバランスに優れる架橋性高分子であることが示されているが、原料としてトリメチロールプロパン又はトリメチロールエタンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低いという問題がある。

#### 【0 0 0 8】

オルトエステルのアルコキシ基は、前記したように、酸性触媒の存在下で水酸基とアルコール交換反応することが知られており、2 個の水酸基が近接している水酸基含有化合物を用いると 5 員環、6 員環又はビスクロ環を形成せしめることができる。この性質を利用して、オルトエステルは主に生化学の分野で近接した水酸基の保護基として用いられている。

#### 【0 0 0 9】

オルトエステルのアルコキシ基は、3 個ともアルコール交換反応させることが可能であり、多価アルコールと組合せることによりポリオルトエステルとすることができる。この際、単にオルトエステルと多価アルコールとの交換反応（脱アルコールによる縮合反応）を行うと、3 次元化によりゲル化する。

#### 【0 0 1 0】

また、従来、多価水酸基含有化合物又は樹脂と硬化剤とを組合せた硬化性樹脂組成物が知られているが、該硬化性樹脂組成物は、水酸基に起因して、粘度が高くなる、相溶性が低下する、基材に塗布したときに極性が高く基材への濡れ性が悪くなるなどの問題がある。

#### 【0 0 1 1】

本発明の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易なポリオルトエステルを使用した硬化性組成物であって、硬化性組成物の硬化性や硬度の低下の問題がなく、低粘度化、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性などが良好な硬化性組成物を提供することである。

#### 【0 0 1 2】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、今回、基体ポリ

マーと、特定のグリコール化合物、オルトエステル及び多価の水酸基含有化合物を反応させてなるポリオルトエステルと、硬化剤とを組合せることによつて、上記課題を解決することができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、

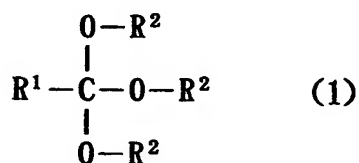
〔A〕 下記硬化剤〔B〕と反応性を有する基体ポリマー、

〔B〕 水酸基と反応性を有する基を有し且つ基体ポリマー〔A〕と反応性を有する硬化剤、及び

〔C〕 (a) 下記式(1)

【0014】

【化8】



式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の $\text{R}^2$ は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示されるオルトエステル、

(b)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

(c) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなるポリオルトエステル

を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。

【0015】

以下、本発明の硬化性組成物についてさらにを詳細に説明する。

【0016】

【発明の実施の形態】

基体ポリマー〔A〕：

本発明組成物における〔A〕成分である基体ポリマーは、硬化剤〔B〕と反応性を有するポリマーである。基体ポリマー〔A〕は、硬化剤〔B〕と反応しうる反応性基（例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、酸無水物基、イソシアナト基など）を有し、硬化剤〔B〕と反応して硬化するものである限り、その種類には特に制限されるものではない。

## 【0017】

基体ポリマー〔A〕の代表例としては、例えば、水酸基価が5～500mg KOH/g、好ましくは20～300mg KOH/gの範囲内にあり、数平均分子量が500～50,000、好ましくは1,000～30,000の範囲内にある水酸基含有ポリマーを挙げることができる。基体ポリマー〔A〕の樹脂種としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコンポリエステル樹脂、シリコンアクリル樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらのうち、なかでもアクリル樹脂、ポリエステル樹脂が好適に使用することができる。

## 【0018】

基体ポリマー〔A〕として使用しうるアクリル樹脂は、例えば、反応性基をもつ下記の重合性不飽和モノマーの（共）重合体を挙げることができ、モノマー成分中、 $C_1 \sim 24$ アルキル（メタ）アクリレート単位を30重量%以上含有するものが好適である。

## 【0019】

アクリル樹脂を構成する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の直鎖状、分岐状又は環状の $C_1 \sim 24$ アルキル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）ア

クリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2，3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に  $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合した化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有重合性不飽和モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどの窒素原子含有（メタ）アクリレート類；アクリルアミド、メタクリルアミド；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシブチルアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド誘導体；イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、 $m$ -イソプロペニル- $\alpha$ ， $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどのイソシアナト基含有重合性不飽和モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；アクリロニトリル、メタクリロ

ニトリル、酢酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）などが挙げられる。これらの重合性不飽和モノマーは、1種で又は2種以上を組合わせて使用することができる。

#### 【0020】

基体ポリマー〔A〕として使用しうるポリエステル樹脂には、例えば、オイルフリーポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂；これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂などが包含され、水酸基を含有するポリエステル樹脂が好適である。

#### 【0021】

上記オイルフリーポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物からなるものであり、多塩基酸成分としては、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる1種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて、安息香酸、クロトン酸、p-ト-ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの3価以上の多塩基酸などを併用することができる。また、多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、1,4-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-ブチル2-エチルプロピレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサンなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じて、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これら両成分間のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができる。酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好まし

い。

#### 【 0 0 2 2 】

アルキド樹脂は、上記のオイルフリーポリエステル樹脂の酸成分及びアルコール成分に加えて、油脂肪酸をそれ自体既知の方法で反応せしめることにより得られるものであって、油脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸などを挙げることができる。アルキド樹脂の油長は 3 0 % 以下、特に 5 ～ 2 0 % 程度が好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

ウレタン変性ポリエステル樹脂としては、上記のオイルフリーポリエステル樹脂、又は上記のオイルフリーポリエステル樹脂の製造の際に用いられる酸成分及びアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリーポリエステル樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめることにより得られるものが挙げられる。また、ウレタン変性アルキド樹脂には、上記アルキド樹脂、又は上記アルキド樹脂製造の際に用いられる各成分を反応させて得られる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめることにより得られるものも包含される。

#### 【 0 0 2 4 】

上記のウレタン変性ポリエステル樹脂及びウレタン変性アルキド樹脂を製造する際に使用しうるポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、2, 4, 6 - トリイソシアナトトルエンなどが挙げられる。

#### 【 0 0 2 5 】

上記のウレタン変性樹脂としては、一般に、ウレタン変性樹脂を形成するこれらのポリイソシアネート化合物がウレタン変性樹脂に対して 3 0 重量% 以下、特に 1 ～ 2 0 重量% 程度の量となる変性度合のものを好適に使用することができる。

。

【 0 0 2 6 】

エポキシ変性ポリエステル樹脂としては、例えば、上記のポリエステル樹脂の製造に使用される各成分から製造されるポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基とエポキシ基含有樹脂との反応生成物や、ポリエステル樹脂中の水酸基とエポキシ樹脂中の水酸基とをポリイソシアネート化合物を介して結合した生成物などの、~~ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂との付加、縮合、グラフトなど~~の反応による反応生成物を挙げることができる。かかるエポキシ変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、エポキシ樹脂の量がエポキシ変性ポリエステル樹脂に対して、0. 1 ～ 3 0 重量%、特に 1 ～ 2 0 重量%となる量であることが好適である。

【 0 0 2 7 】

基体ポリマー〔A〕として使用しうるシリコンアクリル樹脂としては、例えば、水酸基含有アクリル樹脂に水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂を、必要に応じて金属アルコキシド化合物などの反応触媒の存在下に加熱して、脱水又は脱アルコールにより縮合反応させてなるものを挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

基体ポリマー〔A〕として使用しうるシリコンポリエステル樹脂としては、例えば、水酸基含有ポリエステル樹脂に水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂を、必要に応じて金属アルコキシド化合物などの反応触媒の存在下に加熱して、脱水又は脱アルコールにより縮合反応させてなるものを挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

上記のシリコンアクリル樹脂やシリコンポリエステル樹脂の製造に用いられる水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂は市販品として入手可能であり、例えば、SH-6018、DC3074、DC3037、SR2402（以上、いずれも東レダウコーニング（株）製品）；KR9218、X-40-9220（以上、いずれも信越化学（株）製品）、TSR165、XR-31B1763（以上、いずれも東芝シリコン（株）製品）などを例示することができる。

## 【0030】

シリコンアクリル樹脂やシリコンポリエステル樹脂における上記シリコン樹脂の使用割合は、一般に、アクリル樹脂やポリエステル樹脂の樹脂固形分100重量部に対して1～100重量部、特に5～60重量部の範囲内が好適である。

## 【0031】

~~基体ポリマー〔A〕として使用しうるフッ素樹脂としては、好ましくは水酸基~~  
含有フッ素樹脂が包含され、例えば、フッ化ビニルなどのフルオロオレフィンと、ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの水酸基含有重合性不飽和モノマーと、エチルビニルエーテルなどのその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体を挙げることができる。

## 【0032】

基体ポリマー〔A〕として使用しうるエポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、その他のグリシジル型エポキシ樹脂；これらのエポキシ樹脂がアルキルフェノール、脂肪酸などの変性剤によって変性されてなる変性エポキシ樹脂などを挙げることができ、これらの各種エポキシ樹脂は、好適な分子量とするために連結剤を用いて高分子量化されていてもよい。

## 【0033】

上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、例えば、多価アルコール、多価フェノールなどとエピハロヒドリン又はアルキレンオキシドとを反応させて得ることができるグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂である。上記多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトールなどを挙げることができ、また、上記多価フェノールの例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、2,2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-



ーヒドロキシフェニル) プロパン、ハロゲン化ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノールF]、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-ジヒドロキシビフェノール、レゾルシン、ハイドロキノン、テトラヒドロキシフェニルエタン、1,2,3-トリス(2,3-エポキシプロポキシ)プロパン、ノボラック型多価フェノール、クレゾール型多価フェノールなどを挙げるができる。

## 【0034】

上記グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどを連結剤を用いて高分子量化したものを挙げるができる。

## 【0035】

上記その他のグリシジル型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレートなどを連結剤を用いて高分子量化したものを挙げるができる。

## 【0036】

変性エポキシ樹脂は、上記のグリシジルーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などの変性前のエポキシ樹脂をアルキルフェノール、脂肪酸などの変性剤によって変性したエポキシ樹脂である。

## 【0037】

上記グリシジルーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、その他のグリシジル型エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂などの各種エポキシ樹脂を好適な分子量とするために用いられる連結剤としては、例えば、多価フェノール、多価アルコール、多塩基酸、1級もしくは2級アミン、ポリイソシアネートなどを挙げるができる。多価フェノール、多価アルコールとしては、グリシジルーテル型エポキシ樹脂の原料として前記で例示した如き多価アルコール、多価フェノールを挙げるができる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水

フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸などが挙げられ、1級もしくは2級アミンとしては、例えば、エチルアミン、~~n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、~~  
 n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミンなどを挙げることができる、ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどを挙げることができる。

## 【0038】

硬化剤〔B〕：

本発明組成物における〔B〕成分である硬化剤は、水酸基と反応性を有する基を有し、ポリオルトエステル〔C〕のオルトエステル基が加水分解して生成する水酸基と反応するとともに、基体ポリマー〔A〕とも反応して硬化物を形成する物質である。

## 【0039】

硬化剤〔B〕の代表例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物、2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物などを挙げることができる。

## 【0040】

上記ポリイソシアネート化合物は、イソシアナト基（NCO基）がブロック化されていないもの（以下、「非ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）、及びイソシアナト基がブロック化されたもの（以下、「ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）のいずれをも包含する。

## 【0041】

非ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4（または2, 6）-ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサンなどの脂環式ジイソシアネート

ト類；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；リジントリイソシアネートなどの3価以上のポリイソシアネートなどの如き有機ポリイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物；イソシアナトエチル（メタ）アクリレートや m-イソプロペニル- $\alpha$ ， $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどのイソシアナト基含有エチレン性不飽和化合物とその他のエチレン性不飽和化合物との共重合体などが挙げられる。

#### 【0042】

ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記の非ブロック化ポリイソシアネート化合物のイソシアナト基をブロック化剤でブロック化してなるものであり、その際に用いられるブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール系； $\epsilon$ -カプロラクタム； $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムなどラクタム系；メタノール、エタノール、n-又はi-プロピルアルコール、n-，i-又はt-ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコールなどのアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系などのブロック化剤を好適に使用することができる。非ブロック化ポリイソシアネートとブロック化剤とを混合することによって容易にポリイソシアネートのイソシアナト基をブロック化することができる。

#### 【0043】

これらのポリイソシアネート化合物は単独で又は2種以上を組合せて使用する

ことができる。

【0044】

硬化剤〔B〕として使用可能なアミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。また、このメチロール化アミノ樹脂を1種又は2種以上のアルコールによってエーテル化したものも上記アミノ樹脂に包含される。このエーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等の1価アルコールが挙げられる。これらのうち、なかでもメチロール化メラミン樹脂のメチロール基の少なくとも一部を炭素原子数1~4の1価アルコールでエーテル化してなるメラミン樹脂が好適である。

【0045】

上記メラミン樹脂の具体例としては、例えば、サイメル300、同303、同325、同327、同350、同730、同736、同738〔以上、いずれも三井サイテック（株）製〕、メラン522、同523〔以上、いずれも日立化成（株）製〕、ニカラックMS001、同MX430、同MX650〔以上、いずれも三和ケミカル（株）製〕、スミマールM-55、同M-100、同M-40S〔以上、いずれも住友化学（株）製〕、レジミン740、同747〔以上、いずれもモンサント社製〕などのメチルエーテル化メラミン樹脂；ユーバン20SE、同225〔以上、いずれも三井東圧（株）製〕、スーパーベッカミンJ820-60、同L-117-60、同L-109-65、同47-508-60、同L-118-60、同G821-60〔以上、いずれも大日本インキ化学工業（株）製〕などのブチルエーテル化メラミン樹脂；サイメル232、同266、同XV-514、同1130〔以上、いずれも三井サイテック（株）製〕、ニカラックMX500、同MX600、同MS35、同MS95〔以上、いずれも三

和ケミカル（株）製〕、レジミン 753、同 755〔以上、いずれもモンサント社製〕、スミマール M-66B〔住友化学（株）製〕などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂などを挙げることができる。これらのメラミン樹脂は単独で又は 2 種以上組合せて使用することができる。

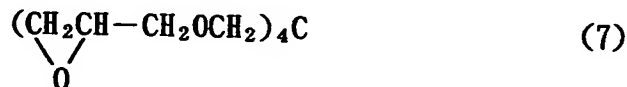
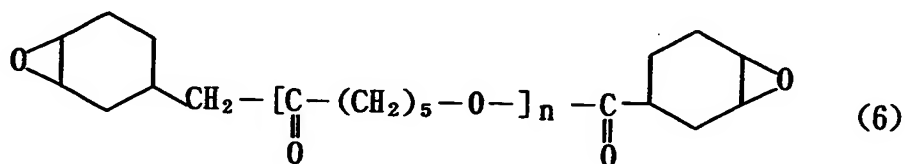
【0046】

硬化剤〔B〕として使用可能なエポキシ基含有化合物は、1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有する化合物であり、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアミン、ジグリシジルベンジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキセンカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジルエーテル、ジペンテンジオキサイド、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、エポリッド GT 300（ダイセル化学工業（株）製、3 官能脂環式エポキシ化合物）、エポリッド GT 400（ダイセル化学工業（株）製、4 官能脂環式エポキシ化合物）；エポリッド GT 301、同 GT 302、同 GT 303（以上、いずれもダイセル化学工業（株）製、開環 ε-カプロラクトン鎖含有 3 官能脂環式エポキシ化合物）；エポリッド GT 401、同 GT 402、同 GT 403（以上、いずれもダイセル化学工業（

株) 製、開環  $\varepsilon$ -カプロラクトン鎖含有 4 官能脂環式エポキシ化合物) ; エピコート 8 2 8、同 8 3 4、同 1 0 0 1、(以上、いずれも油化シェルエポキシ(株) 製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) ; エピコート 1 5 4 (油化シェルエポキシ(株) 製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、下記式 (6) で表されるセロキサイド 2 0 8 1、同 2 0 8 2、同 2 0 8 3 (以上、いずれもダイセル化学工業(株) 製、下記式 (6) において、 $n=1$  のものがセロキサイド 2 0 8 1、 $n=2$  のものがセロキサイド 2 0 8 2、 $n=3$  のものがセロキサイド 2 0 8 3) ; 下記式 (7) で表されるデナコール EX-4 1 1 (ナガセ化成(株) 製) などを挙げるができる。

【0 0 4 7】

【化 9】



式 (6) において、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0 0 4 8】

また、上記エポキシ基含有化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合ポリマーも挙げるができる。上記その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $tert$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の  $C_1 \sim 24$  アルキル(メ

タ) アクリレート; 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物; 上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に  $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合した化合物; ~~ビニルトリメトキシシラン、~~ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物; スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物; アクリロニトリル、メタクリロニトリル、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー (シェル化学社製) などが挙げられる。

#### 【0049】

上記エポキシ基含有化合物は単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。上記エポキシ基含有化合物のエポキシ基の含有量は特に限定されるものではないが、通常、エポキシ当量が100～3,000、好ましくは100～1,500の範囲内にあることが適当である。

#### 【0050】

硬化剤〔B〕として使用可能なアルコキシシリル基含有化合物は、1分子中にアルコキシシリル基を2個以上含有する化合物であり、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシ

ランなどの重合性不飽和基を有さないアルコキシラン；ビニルトリメトキシシラン、~~ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシラン~~などの重合性不飽和基含有アルコキシシラン；上記重合性不飽和基を有さないアルコキシラン及び又は重合性不飽和基含有アルコキシシランの部分縮合物；上記重合性不飽和基含有アルコキシシランと該アルコキシシランと共重合可能な重合性不飽和モノマーとの共重合体などを挙げることができる。

## 【0051】

上記共重合体のモノマー成分である、アルコキシシランと共重合可能な重合性不飽和モノマーとしては、前記エポキシ基含有化合物が共重合ポリマーである場合の、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーと共重合する「その他の重合性不飽和モノマー」として使用できるアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物以外のモノマーを挙げることができる。

## 【0052】

硬化剤〔B〕として使用可能な2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物（以下、「ポリ酸無水物」と略称することがある）としては、例えば、無水ピロメリット酸、エチレングリコール1モルと無水トリメリット酸2モルとの縮合物〔エチレンビス（アンヒドロトリメリテート）〕、グリセリン1モルと無水トリメリット酸3モルとの縮合物〔グリセリントリス（アンヒドロトリメリテート）〕など；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、エチルーオクタデカン二酸、フェニルーヘキサデカン二酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸などの多塩基酸が分子間縮合した直鎖状又は環状ポリ酸無水物；無水マレイン酸、テトラヒドロフタル酸無水物などの重合性不飽和酸無水物を一単量体成分とするポリマーを挙げることができる。該ポリマーを形成することができる重合性不飽和酸無水物以外の単量体としては、例えば、メチル



(メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等のC<sub>1</sub>~<sub>24</sub>アルキル (メタ) アクリレート；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの重合性不飽和モノカルボン酸；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー（シエル化学社製）などが挙げられる。

【0053】

上記ポリ酸無水物の酸無水基の含有量は特に限定されるものではないが、通常、酸無水基に基づく全酸価が50~1,100mg KOH/g、好ましくは80~800mg KOH/gの範囲内にあることが好適である。

【0054】

上記各硬化剤〔B〕はそれぞれ単独で又は2種以上を組合わせて使用することができる。

【0055】

ポリオルトエステル〔C〕

本発明組成物における〔C〕成分であるポリオルトエステルは、以下に述べるオルトエステル（a）とグリコール化合物（b）と水酸基含有化合物（c）の反応生成物である。

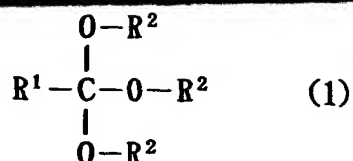
【0056】

オルトエステル（a）：

（a）成分であるオルトエステルは、下記式（1）

【0057】

【化 1 0】



式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の $\text{R}^2$ は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示される化合物である。

【0 0 5 8】

上記式(1)において、 $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ によって表されうる炭素原子数1～4のアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル基などを挙げるができる。

【0 0 5 9】

オルトエステル(a)の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル、オルト酪酸エチルなどを挙げることができ、なかでもオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどが好適である。これらは単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0 0 6 0】

グリコール化合物(b) :

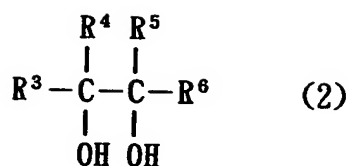
(b)成分であるグリコール化合物は、1分子中に水酸基を2個有する $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である。

【0 0 6 1】

$\alpha$ -グリコールとしては、なかでも、下記式(2)

【0 0 6 2】

## 【化 11】



式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ で表される基の炭素原子数の合計は0～24、好ましくは0～10の範囲内にあり、また $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、  
で示される化合物を好適に使用することができる。

## 【0063】

上記式(2)において、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 又は $\text{R}^6$ によって表されうる炭素原子数1～24のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル基を挙げることができる。

## 【0064】

上記式(2)において、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 又は $\text{R}^6$ によって表されうる炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えばベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

## 【0065】

上記式(2)において、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 又は $\text{R}^6$ によって表されうるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリー

ルオキシアルキル基などを挙げるができる。

【0066】

上記式(2)における $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

【0067】

上記式(2)において、 $R^4$ と $R^5$ が、これらが直接結合する炭素原子と一緒になって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げるができる。

【0068】

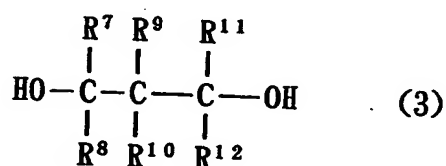
かくして、 $\alpha$ -グリコールの代表例としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物；グリセリンモノアセテート( $\alpha$ 体)、グリセリンモノステアレート( $\alpha$ 体)などの脂肪酸モノグリセリド( $\alpha$ 体)；3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオールなどを挙げるができる。これらのうち、なかでも、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオールが好適である。

【0069】

他方、 $\beta$ -グリコールとしては、なかでも、下記式(3)

【0070】

【化12】



式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置

換されてなる基を表し、かつ $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、また $R^7$ 及び $R^9$ 、又は $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、

で示される化合物を好適に使用することができる。

#### 【0071】

上記式(3)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表される炭素原子数1～24のアルキル基としては、前記式(2)において $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されるアルキル基として前述したものを同様に挙げることができる。

#### 【0072】

上記式(3)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表される炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えば、ベンジル、フェネチル基などを挙げるができる。

#### 【0073】

上記式(3)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表されるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリアルオキシアルキル基などを挙げるができる。

#### 【0074】

上記式(3)において、 $R^7$ 及び $R^9$ 、又は $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ が、これらが直接結合する炭素原子と一緒になって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げるができる。

#### 【0075】

上記式(3)における $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

## 【0076】

かくして、 $\beta$ -グリコールの代表例としては、例えば、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェニルプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1, 3-オクタンジオール、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン；グリセリンモノアセテート（ $\beta$ 体）、グリセリンモノステアレート（ $\beta$ 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ $\beta$ 体）などを挙げるができる。これらのうち、なかでも、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールが好適である。

## 【0077】

（c）水酸基含有化合物：

（c）成分である水酸基含有化合物は、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記グリコール化合物（b）以外の化合物である。

## 【0078】

水酸基含有化合物（c）としては、 $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物又は1分子中に3個以上の水酸基を有する化合物を挙げるができる。

## 【0079】

$\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール

ール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート [このものはヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールとのエステルに相当する]、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)-2, 2-プロパン、~~ビス(4-ヒドロキシヘキシル)メタン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオールなどの両末端に水酸基を有する直鎖状ポリエステル、ポリカーボネートジオール、ジエポキシドのカルボン酸付加物などを挙げることができる。~~

【0080】

また、上記3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グルコン酸、3個以上の水酸基を含有するポリマー(3個以上の水酸基を含有するポリエステル、ポリエーテル、アクリルポリマー、ケトン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニルのケン化物であるポリビニルアルコール、グルコースなどの天然糖類等)などを挙げることができる。

【0081】

水酸基含有化合物(c)としては、水酸基価が20~1850mg KOH/g、特に40~1650mg KOH/gの範囲内にあるものが好適に使用することができる。

ポリオルトエステル[C]の製造:

本発明組成物の1成分であるポリオルトエステル[C]を製造するにあたり、オルトエステル(a)とグリコール化合物(b)と水酸基含有化合物(c)との

配合比率は、特に限定されるものではないが、一般には、水酸基含有化合物 (c) 中の水酸基 1 当量に対して、オルトエステル (a) の量が 0.01~10 モル、好ましくは 0.05~5 モル、さらに好ましくは 0.1~2 モルの範囲内にあり、かつグリコール化合物 (b) の量が 0.01~10 モル、好ましくは 0.05~5 モル、さらに好ましくは 0.1~2 モルの範囲内にある割合で用いることが、分子量制御のし易さなどの面から適当である。

#### 【0082】

ポリオルトエステル [C] は、上記 (a)、(b) 及び (c) の 3 成分を縮合反応させることによって得ることができる、例えば、上記 3 成分を必要に応じて、有機溶剤及び酸触媒の存在下で、通常、室温~250℃、好ましくは 70~200℃の範囲内の温度で 1~20 時間程度加熱し縮合反応させることによって好適に製造することができる。

#### 【0083】

上記反応において、オルトエステル (a) のアルコキシ基は、グリコール化合物 (b) 及び水酸基含有化合物 (c) のアルコール部分と交換反応を起こす。その際、オルトエステル (a) は、通常、近接した水酸基を有するグリコール化合物 (b) である  $\alpha$ -グリコール又は  $\beta$ -グリコールと優先的に反応して環状構造を形成する。すなわち、グリコール化合物 (b) は、3 官能であるオルトエステル (a) の 2 個の官能基 (アルコキシ基) と優先的に反応して環化する。オルトエステルの残りの 1 個のアルコキシ基は水酸基含有化合物 (c) と反応する。かくして、ポリオルトエステル [C] は、その製造に際して分子間の橋架けを伴わないため、分子量や粘度の増大が抑制されたものとすることができる。他方、グリコール化合物 (b) を存在させずに、オルトエステル (a) と水酸基含有化合物 (c) とを直接反応させると、分子間の架橋反応が起り、生成物の分子量や粘度がどんどん増大する。本発明組成物におけるポリオルトエステル [C] は、オルトエステル (a) と水酸基含有化合物 (c) に、さらにグリコール化合物 (b) を加えて反応させることにより、分子量や粘度の増大を抑制したものである。

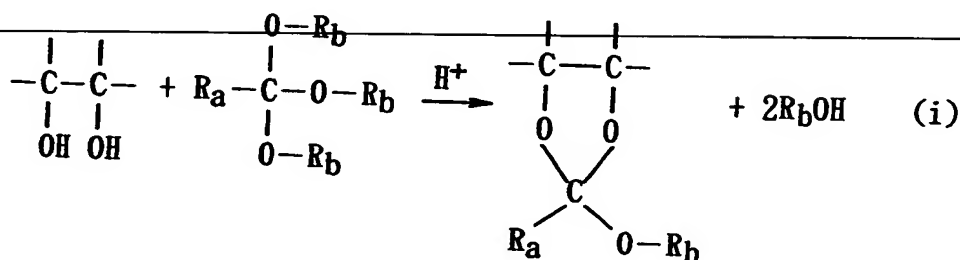
#### 【0084】



上記の如くして製造されるポリオルトエステル〔C〕は、例えば、前記式（1）のオルトエステルと、前記式（2）の $\alpha$ -グリコール及び1分子中に2個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式（4）

【0085】

【化13】

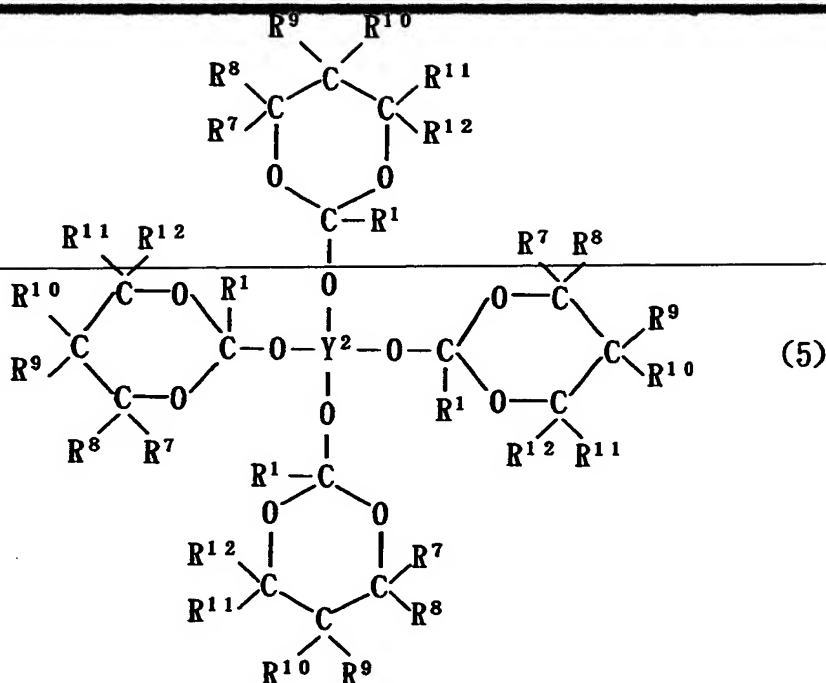


式中、 $\text{Y}^1$ は1分子中に2個の水酸基を有する化合物から該2個の水酸基を除いた残基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は前記定義のとおりである

で示される構造を有することができ、また、前記式（1）のオルトエステルと、前記式（3）の $\beta$ -グリコール及び1分子中に4個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式（5）

【0086】

【化 1 4】



式中、 $Y^2$ は1分子中に4個の水酸基を有する化合物から該4個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は前記定義のとおりである、

で示される構造を有することができる。

【0087】

#### 本発明の硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、以上に述べた基体ポリマー〔A〕、硬化剤〔B〕及びポリオルトエステル〔C〕を必須成分として含有するものである。上記〔A〕、〔B〕及び〔C〕成分の配合割合は、特に限定されるものではないが、通常、〔A〕、〔B〕及び〔C〕成分の固形分合計100重量部に基いて、下記の範囲内にあることが適当である。

【0088】

〔A〕成分：20～89重量部、好ましくは25～87重量部、

〔B〕成分：5～70重量部、好ましくは10～60重量部、

〔C〕成分：1～40重量部、好ましくは3～25重量部。

【0089】

本発明の硬化性組成物は、上記〔A〕、〔B〕及び〔C〕成分以外に、さらに必要に応じて、酸触媒、有機溶剤、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。上記酸触媒は、オルトエステル基を脱ブロック化して水酸基を再生する反応を促進するための触媒であり、その種類は特に制限されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などのスルホン酸化合物；上記スルホン酸化合物のアミンなどの塩基による中和物；上記スルホン酸化合物と、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、イソプロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール、*tert*-ブタノールなどの第1級、第2級又は第3級アルコール類とのエステル化物；上記スルホン酸化合物と、酢酸グリシジル、ブチルグリシジルエーテルなどのオキシラン基含有化合物との反応によって得られるβ-ヒドロキシアルキルスルホン酸エステル類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸などのカルボン酸；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの有機リン酸系化合物；サイラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同UVI-6990（以上、いずれも米国ユニオンカーバイド社製）、イルガキュア261、同264（以上、いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）、CIT-1682（日本曹達（株）製）、BBI-102（みどり化学社製）、アデカオプトマーSP-150、同SP-170（以上、いずれも旭電化社製）などの紫外線の照射によって酸を発生する光潜在性酸発生剤；ルイス酸などを挙げることができる。

#### 【0090】

本発明組成物は、通常、無溶剤又は有機溶剤型の組成物とすることができ、有

機溶剤型の組成物とする場合の有機溶剤としては、本発明組成物の各成分を溶解又は分散できるものを使用することができる。例えば、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系；スワゾール310、スワゾール1000、スワゾール1500（以上、いずれもコスモ石油社製）、SHELL SOL A（シェルゾールA、シェル化学社製）等の芳香族石油系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

#### 【0091】

本発明組成物中に必要に応じて配合される上記硬化触媒は、本発明組成物の硬化反応を促進するものであり、例えば、硬化剤〔B〕がブロック化ポリイソシアネート化合物である場合には、硬化剤であるブロック化ポリイソシアネート化合物のブロック剤の解離を促進する硬化触媒が好適であり、好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサン酸鉛などの有機金属触媒などを挙げることができる。

#### 【0092】

硬化剤〔B〕がメラミン樹脂などのアミノ樹脂である場合、特に低分子量の、メチルエーテル化またはメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂である場合には、硬化触媒として、りん酸、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナ

フタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってもよい。

【0093】

硬化剤〔B〕がエポキシ基含有化合物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、コバルトアセチルアセトナト、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、マンガンアセチルアセトナトなどのキレート化合物； $\beta$ -ヒドロキシアミノ構造を有する化合物と酸化鉛（II）のキレート化反応物；2-エチルヘキサン酸鉛、セカノイック鉛、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛、酢酸鉛、乳酸鉛、オクチル酸ジルコニウムなどの金属カルボキシレート；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物などが挙げられる。

【0094】

硬化剤〔B〕がアルコキシシリル基含有化合物である場合の硬化触媒としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリフルオロスルホン酸などの有機スルホン酸化合物；これらの有機スルホン酸化合物のアミン中和物；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸系化合物などを挙げることができる。

【0095】

硬化剤〔B〕がポリ酸無水物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムフルオライド、テトラブチルホスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスフォニウムクロ

ライド、 $n$ -ドデシルトリブチルアンモニウムブロマイドなどの4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類などを挙げるができる。

#### 【0096】

本発明組成物に必要な応じて配合される顔料としては、例えば、チタン白、カーボンブラック、ベンガラ、チタン黄などの無機着色顔料；キナクリドンレッド、アゾレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、有機黄色顔料などの有機着色顔料；アルミニウム粉、光輝性マイカ粉などの光輝性顔料などの着色顔料；シリカ粉末、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、クレー、タルクなどの体質顔料；カルシウムイオン交換シリカ、リン酸塩系防錆顔料、クロム酸塩系顔料などの防錆顔料などを挙げるができる。

#### 【0097】

本発明の硬化性組成物の硬化条件は、硬化剤〔B〕の種類などに応じて変えることができ、特に限定されるものではないが、通常、5分間以上の硬化時間の場合には、室温（0℃）～200℃、特に60～180℃が好適であり、5分間未満の硬化時間の場合には、60～300℃、特に80～260℃が適当である。

#### 【0098】

本発明組成物は、塗料組成物、接着剤、インキなどの用途、なかでも、塗料組成物として好適に使用することができる。

#### 【0099】

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下において「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

#### 【0100】

#### アクリル樹脂溶液の合成

##### 合成例 1

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部、3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン600部、イソブチルメタクリレート384部、2-エチルヘキシルアクリレート

480部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート552部、プラクセルFM-3X（ダイセル化学社製：80%キシレン溶液）450部、アクリル酸24部及びアソビスイソブチロニトリル120部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で30分間熟成し、次にキシレン144部及びアソビスイソブチロニトリル24部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135℃に保持し、キシレン144部で希釈して、不揮発分約60%、ガードナー粘度（20℃）Tのアクリル樹脂溶液（A-1）を得た。得られた樹脂（固形分）は、水酸基価約117mg KOH/g、数平均分子量3,400、重量平均分子量7,500であった。

## 【0101】

## 合成例2

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部、3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン240部、メチルメタクリレート240部、n-ブチルメタクリレート720部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート240部、グリシジルメタクリレート960部及びアソビスイソブチロニトリル120部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で30分間熟成し、次にキシレン144部及びアソビスイソブチロニトリル24部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135℃に保持し、キシレン234部で希釈して、不揮発分約60%、ガードナー粘度（20℃）RSのアクリル樹脂溶液（A-2）を得た。得られた樹脂（固形分）は、水酸基価約43mg KOH/g、エポキシ当量約360、数平均分子量約3,000、重量平均分子量6,900であった。

## 【0102】

## 合成例3

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン288部、3-メトキシブチルアセテート432部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン701部、イソブチルメタクリレート463部、イソブチルアクリレート636部

、無水マレイン酸 600 部及び 3-メトキシブチルアセテート 720 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下し、~~並行して、ブチルパルオキシ-2-エチルヘキサノエート 264 部及びキシレン 672 部からなる混合物を 4 時間 30 分かけて~~滴下し、不揮発分約 56%、ガードナー粘度 (20℃) ST のアクリル樹脂溶液 (A-3) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、全酸価約 270、数平均分子量約 1,900、重量平均分子量約 4,100 であった。

### 【0103】

#### ポリエステル溶液の合成

##### 合成例 4

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、ネオペンチルグリコール 200 部、トリメチロールプロパン 101 部、イソフタル酸 132 部、アジピン酸 116 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 61 部及び 1,4-シクロヘキサジカルボン酸 68 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め 170℃ から 230℃ へ 3 時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで 230℃ に 1 時間保持した。その後、キシレン 30 部を添加し、230℃ に保持したまま水分離器により縮合水を除きながら、さらに 7 時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン 370 部を添加して、不揮発分約 60%、ガードナー粘度 (20℃) V のポリエステル溶液 (E-1) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、樹脂酸価約 10 mg KOH/g、水酸基価約 128 mg KOH/g、数平均分子量 2,300、重量平均分子量 12,000 であった。

### 【0104】

#### ポリオルトエステルの製造

##### 製造例 1

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル 424 部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール 640 部、ペンタエリスリトール 136 部及び 90% ギ酸水溶液 4 部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約 85℃ に 1 時間保持した。その後、2 時間かけて 190℃ まで昇温して 365 部のメタノールを回収



し、無色透明で液状のポリオルトエステル（C-1）を得た。得られたポリオルトエステル（C-1）は、ガードナー粘度X<sup>+</sup>、重量平均分子量約1540であった。

## 【0105】

## 製造例 2

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト酢酸メチル480部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール640部、ペンタエリスリトール136部及び90%ギ酸水溶液4部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して360部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステル（C-2）を得た。得られたポリオルトエステル（C-2）は、ガードナー粘度M、重量平均分子量約1060であった。

## 【0106】

## 製造例 3

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト酢酸メチル480部、ネオペンチルグリコール416部、ペンタエリスリトール136部及び90%ギ酸水溶液4部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して366部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステル（C-3）を得た。得られたポリオルトエステル（C-3）は、ガードナー粘度G<sup>+</sup>、重量平均分子量約430であった。

## 【0107】

## 製造例 4

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト酢酸メチル360部、ネオペンチルグリコール312部、プラクセル305（ダイセル化学工業（株）製、ポリアプロラクトンポリオール）550部及び90%ギ酸水溶液3部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温し

て 2 6 7 部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステル (C-4) を得た。得られたポリオルトエステル (C-4) は、ガードナー粘度 S、重量平均分子量約 1 6 4 0 であった。

【0 1 0 8】

#### 製造例 5

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル 6 3 6 部、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール 9 6 0 部、ジペンタエリスリトール 2 5 4 部及び 9 0 % ギ酸水溶液 2 部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約 8 5 °C に 1 時間保持した。その後、2 時間かけて 1 9 0 °C まで昇温して 5 5 3 部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステル (C-5) を得た。得られたポリオルトエステル (C-5) は、ガードナー粘度 Z<sub>4</sub>、重量平均分子量約 2 0 1 0 であった。

【0 1 0 9】

製造例 1 ~ 5 で得られたポリオルトエステルは、いずれも無色透明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固形分約 1 0 0 % であった。

【0 1 1 0】

#### 硬化性組成物の作成

##### 実施例 1

合成例 1 で得た 6 0 % アクリル樹脂溶液 (A-1) 1 6 . 7 部に、デスモデュール N-3 3 0 0 (住友バイエルウレタンウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシアヌレート体) 9 . 9 部、製造例 1 で得たポリオルトエステル (C-1) 3 . 0 部、キシレン 4 . 0 部、3-メトキシブチルアセテート 0 . 7 部及び N a c u r e 5 5 4 3 (「ネイキュア 5 5 4 3」、米国、キング・インダストリーズ社製、スルホン酸系酸触媒溶液、有効成分約 2 5 %) 0 . 9 部を配合し、均一に混合して不揮発分 6 5 % の硬化性組成物を得た。

【0 1 1 1】

実施例 2 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 5

実施例 1 において、配合組成を後記表 1 に示すとおりとする以外は実施例 1 と

同様に操作を行い各硬化性組成物を得た。実施例 1 1 及び比較例 5 で得られた硬化性組成物は不揮発分 6 0 % であり、実施例 2 ~ 1 0 及び比較例 1 ~ 4 で得られた各硬化性組成物はいずれも不揮発分 6 5 % であった。

#### 【 0 1 1 2 】

表 1 における ( 註 ) は、下記の意味を有する。

( 注 1 ) サイメル 3 0 3 : 三井サイテック ( 株 ) 製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約 1 0 0 %。

#### 【 0 1 1 3 】

上記実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 5 で得られた各硬化性組成物について、硬化塗膜の ゲル分率、塗膜硬度及び耐溶剤性について下記試験方法に基づいて試験を行った。これ らの試験結果を後記表 1 に示す。更に実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 5 で得られた各硬化性組成物のガードナー粘度も表 1 に記載する。また、各硬化性組成物は、いずれも、相溶性、基材への濡れ性が良好であった。

#### 【 0 1 1 4 】

##### 試験方法

ゲル分率：テフロンシートに硬化性組成物を乾燥膜厚が約 3 0  $\mu$  m となるように塗布し、1 4 0  $^{\circ}$  C で 3 0 分間乾燥させた塗膜を剥離してフリー塗膜を得た。フリー塗膜をアセトン中にて、還流下で 6 時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量から次式に従ってゲル分率 ( % ) を求めた。

#### 【 0 1 1 5 】

ゲル分率 ( % ) = ( 抽出後の塗膜重量 / 抽出前の塗膜重量 )  $\times$  1 0 0

塗膜硬度：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約 3 0  $\mu$  m となるように塗布し、1 4 0  $^{\circ}$  C で 3 0 分間乾燥させた塗膜について、2 0  $^{\circ}$  C において、微小硬度計 ( 松沢精機社製の製品「DMH - 2 型」 ) にて荷重 2 5 g、荷重負荷時間 2 0 秒の条件にてヌープ硬度を測定した。値が大きいほど硬度が高くなる。

#### 【 0 1 1 6 】

耐溶剤性：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約 3 0  $\mu$  m となるように塗布し、1 4 0  $^{\circ}$  C で 3 0 分間乾燥させた塗膜を、キシレンをしみ込ませた 3 枚重ねのガーゼにて、塗面に約 1 k g / c m<sup>2</sup> の荷重をかけて約 5 c m の長さの

間を20往復させた後の塗面状態を下記基準により評価した。

【0117】

---

○：塗膜に傷、ツヤボケがなく、良好

△：塗膜に傷又はツヤボケが少しあり、少し劣る

×：塗膜が溶解するか、又は塗膜に著しい傷が発生。

【0118】

---

【表 1】

表 1

		実 施 例											比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
(A) 成分 基 体	アクリル樹脂溶液A-1	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7					16.7	16.7			
	アクリル樹脂溶液A-2												16.7				16.7
	ポリエステル溶液E-1								16.7	16.7	16.7				16.7	16.7	
(B) 成分 硬 化 剤	デスモデュールN-3300	9.9	9.5	8.7	9.2	9.7			10.3				4.1		4.5		
	サイメル303 (注1)					4	4	4		4	4			4		4	
(C) 成分 ポリ オルト エステル	アクリル樹脂溶液A-3											16.7					16.7
	製造例1 (C-1)	3				3		3	3			3					
	製造例2 (C-2)		3					3									
	製造例3 (C-3)			2							3						
	製造例4 (C-4)				4												
	製造例5 (C-5)					3											
	キシレン	4.0	3.8	3.1	4.2	3.9	1.5	1.5	1.9	1.8	1.8	1.0	0.2	0.2	0.5	0.2	
溶 剤	3-メトキシブチル アセテート	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7	0.3	0.3									
	Nacure 5543	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8
溶 媒	ドデシルトリブチルア ンモニウムブロマイド											0.2					0.2
	不揮発分 (%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	60	65	65	65	65	60
試験結果	粘 度	DE	CD	E-	C	G-	F	E	I-	MN	JK	P	PQ	K-	V+	U-	Q
	ゲル分率 (%)	99	99	99	99	99	98	98	99	97	98	97	99	98	99	98	98
	塗膜硬度(マース硬度)	10	10	11	8	12	13	14	11	13	14	8	9	13	10	12	6
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

実施例 1 と比較例 1、実施例 6 と比較例 2、実施例 8 と比較例 3、実施例 9 と比較例 4、実施例 11 と比較例 5 のそれぞれを比較してみると、いずれにおいてもポリオルトエステルの添加により、硬化性や硬度を低下させることなく、同等

の不揮発分、溶剤組成において硬化性組成物が低粘度化していることが判る。

---

【0 1 1 8】

以上のことから、本発明による硬化組成物は、ポリオルトエステルを添加することにより、塗膜性能等を低下させることなく低粘度化が達成できるので、特にハイソリッド塗料用のバインダーとして有用である。

【0 1 2 0】

---

【発明の効果】

本発明の硬化性組成物は、基体ポリマーと硬化剤とポリオルトエステルを含有する組成物である。ポリオルトエステルは、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエステル構造を導入したものであって、設計の自由度が高く、水酸基に起因する問題がなく低粘度化することができるものである。

【0 1 2 1】

本発明の硬化性組成物において、基体ポリマーと硬化剤との系にポリオルトエステルを含有せしめることによって、系の低粘度化、高固形分化を図ることができ、水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物における高粘度化の問題がなく、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性、貯蔵安定性が良好なものとすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性、貯蔵安定性が良好な硬化性組成物を提供すること。

---

【解決手段】 【A】 基体ポリマー、【B】 水酸基と反応性を有する基を有し、かつ基体ポリマー【A】と反応性を有する硬化剤、及び【C】（a）オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル又はオルト酢酸エチルなどのオルトエステル、（b） $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び（c）1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記（b）以外の水酸基含有化合物を反応させてなるポリオルトエステル、を含有する硬化性組成物。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第337837号
受付番号	59901161255
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年12月 1日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000001409
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
【氏名又は名称】	関西ペイント株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100060782
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内
【氏名又は名称】	小田島 平吉

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100074217
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	江角 洋治

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100080241
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	安田 修

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100103311
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館
【氏名又は名称】	小田嶋 平吾

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 4 0 9 ]

---

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
氏 名	関西ペイント株式会社

\_\_\_\_\_